

AD

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-246695

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B65D 1/09
B65D 1/12
// C08J 5/18
C08L 67:02

(21)Application number : 2000-057791

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 02.03.2000

(72)Inventor : SATO KAZUHIRO
FUNASHIRO YUJI
MOROFUJI AKIHIKO

(54) RESIN-COATED SEAMLESS CAN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin-coated seamless can capable of satisfying can performances of high processability, and adhesive properties, high-temperature wet heat resistance, corrosion resistance and dent resistance of a film.

SOLUTION: The resin-coated seamless can comprises a resin-coated metal plate having substantially unoriented two layers of a front layer as a resin layer at an inner surface side of the can and a lower layer. In this case, the front layer is made of a polyethylene terephthalate/isophthalate having a content of an isophthalic acid of 3 to 13 mol% and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 0.7 or more. The lower layer is made of a polyethylene terephthalate/isophthalate having a content of an isophthalic acid of 8 to 25 mol% more than that of the front layer and an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 0.7 or more. The inner surface side resin layer of an upper part of the can has a specific infrared absorption intensity, and a face orientation coefficient of the resin layer of the inner surface side of a bottom of the can is 0.05 or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-246695

(P2001-246695A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 A 3 E 0 3 3
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 1/12	Z 4 F 0 7 1
1/12		C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 1 0 0
// C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 L 67:02	
C 0 8 L 67:02		B 6 5 D 1/00	B
		審査請求 未請求 請求項の数 8	O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-57791(P2000-57791)

(22) 出願日 平成12年3月2日 (2000.3.2)

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 佐藤 一弘

神奈川県横浜市神奈川区松見町4-1101-

7

(72) 発明者 船城 裕二

神奈川県横浜市西区西戸部町2-206

(72) 発明者 諸藤 明彦

神奈川県横浜市旭区今宿東町1638-1

(74) 代理人 100067183

弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆シームレス缶

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高加工性、フィルムの密着性、耐高温湿熱性、耐食性、耐デント性という缶性能を満足し得る樹脂被覆シームレス缶を提供することである。

【解決手段】 缶内面側となる樹脂層として表層及び下層の実質上未配向の2層を有する樹脂被覆金属板から成る樹脂被覆シームレス缶であって、表層がイソフタル酸含有量が3乃至13モル%で固有粘度 $[\eta]$ が0.7以上のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートから成り、下層がイソフタル酸含有量が8乃至25モル%でしかも表層のそれよりも多い、固有粘度 $[\eta]$ が0.7以上のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートから成り、缶上部内面側樹脂層が、特定の赤外線吸収強度を有し、且つ缶底内面側の樹脂層の面配向係数が0.05以下であることを特徴とする樹脂被覆シームレス缶。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 缶内面側となる樹脂層として表層及び下層の実質上未配向の2層を有する樹脂被覆金属板から成る樹脂被覆シームレス缶であって、表層がイソフタル酸含有量が3乃至13モル%で固有粘度 $[\eta]$ が0.7以上のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートから成り、下層がイソフタル酸含有量が8乃至25モル%でしかも表層のそれよりも多い、固有粘度 $[\eta]$ が0.7以上のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートから成り、缶上部内面側樹脂層が、下記式

$$Cs > Ca$$

但し、 $Cs = I_{s_{973}} / I_{s_{795}}$ 、 $Ca = I_{a_{973}} / I_{a_{795}}$ であり、 $I_{s_{973}}$ は表層について測定した 973 cm^{-1} の赤外線吸収強度、 $I_{s_{795}}$ は表層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度であり、 $I_{a_{973}}$ は下層について測定した 973 cm^{-1} の赤外線吸収強度、 $I_{a_{795}}$ は下層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度である、を満足し、且つ缶底内面側の樹脂層の面配向係数が0.05以下であることを特徴とする樹脂被覆シームレス缶。

【請求項2】 前記下層の 160°C における半結晶化時間が100秒以上であることを特徴とする請求項1記載の樹脂被覆シームレス缶。

【請求項3】 表層及び下層のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートが固相重合法で得られたものであることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂被覆シームレス缶。

【請求項4】 表層(A)及び下層(B)が

$$A:B=1:1.5\text{ 乃至 }1.5:1$$

の厚み比を有するものであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂被覆シームレス缶。

【請求項5】 前記表層及び下層が多層キャストフィルムのラミネーションにより形成されたものである請求項1乃至4の何れかに記載の樹脂被覆シームレス缶。

【請求項6】 前記表層及び下層が共押出コートにより形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の樹脂被覆シームレス缶。

【請求項7】 前記樹脂被覆シームレス缶が絞り成形、ストレッチ成形或いはこれらの成形としごき成形により得られたものである請求項1乃至6の何れかに記載の樹脂被覆シームレス缶。

【請求項8】 缶上部の表層及び下層が、下記式

$$F = -0.95X_{100} - 0.52X_{-105} + 8.4$$

式中、 X_{100} はX線回折極点図から求められる面指数(100)の規格化強度の最大値であり、

X_{-105} はX線回折極点図から求められる面指数

(-105)の規格化強度の最大値である、で定義される非晶質パラメーター(F)が3以上のものであることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の樹脂被覆シームレス缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂被覆金属缶に関し、より詳細には、優れた加工性、密着性、耐食性及び耐衝撃性を有し、ポリエステルオリゴマー成分の溶出が防止された樹脂被覆金属板から形成されたシームレス缶に関する。

【0002】

【従来の技術】側面無縫目缶(サイド・シームレス缶)は予め金属素材に有機被覆を施した樹脂被覆金属板を絞り・しごき加工に付することにより成形されているが、内面有機被覆が絞り成形工程において、工具による損傷を受けやすく、このような被覆の損傷部では顕在的或いは潜在的な金属露出を生じ、この部分からの金属溶出や腐食を生じることになる。また無縫目缶の製造では缶の高さ方向には寸法が増大し、且つ缶の周方向には寸法が縮小するような塑性流動を生じるが、この塑性流動に際して、金属表面と有機被覆との密着力が低下すると共に、有機被覆中の残留歪み等により両者の密着力が経時的に低下する傾向も認められ、このような傾向は缶詰用の内容物を熱間充填し或いは缶詰を低温乃至高温で加熱殺菌する場合に特に顕著になる。

【0003】また、有機被覆としてポリエチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレート/イソフタレートのフィルムを積層したラミネート材を用いた絞り缶では、腐食性成分に対するバリアー性にも優れた加工性も優れているが、加工後の容器に内容物を充填し、経時させた場合、缶被覆フィルムの耐衝撃性、特に耐デント性が著しく低下するという問題があった。

【0004】このような問題を解決するものとして、特開平7-108650号公報には、樹脂フィルムとして、テレフタル酸85乃至97%及びイソフタル酸3乃至15%から成る酸成分とジオール成分とから誘導された高分子配向性共重合ポリエステル(A)の表層と、テレフタル酸84.5乃至96.5%及びイソフタル酸3.5乃至15.5%から成り、且つイソフタル酸を表層共重合ポリエステル(A)よりも多い量で含む酸成分とジオール成分とから誘導された低分子配向性共重合ポリエステル(B)の下層とから成る積層フィルムが積層された金属板からなる絞り容器が記載されている。

【0005】また、特開平7-178485号公報には、主成分が配向結晶を含むポリエステル樹脂であり、該ポリエステル樹脂層の固有粘度が0.60以上であり、該配向結晶の缶高さ方向への軸配向度を示すパラメーターAが、 $A \geq 0.40$ であり、缶高さ方向への軸配向している結晶の面配向度を示すパラメーターBが、 $B \geq 0.00$ である有機樹脂被膜を有する絞りしごき加工又は引き伸ばし絞り加工して成る2ピース缶が記載されている。

50 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前者の絞り容器における樹脂被覆金属板では、ある程度優れた加工性及び密着性を保持しながら、保香性と耐衝撃性、特に耐デント性を有するものであるが、このような延伸ラミネート材では高度の絞り、絞り成形による曲げ伸ばし加工、ストレッチ加工或いはしごき加工にまで耐えるものではなかった。また、後者のようなストレッチ加工及び／又はしごき加工による金属缶においては、コスト削減を図るべく、更に缶胴の薄肉化による軽量化が図られており、この缶胴の薄肉化に伴い、金属板に被覆された樹脂には、より高度の加工性が要求されることになり、高度の加工に耐え得る樹脂被覆金属板が要求されている。また、一般に高度に加工された缶は、相当歪みが増大し、歪みが少ない陰圧缶には対応できても歪みの多い陽圧缶には不十分である。

【0007】また内容物がコーヒー飲料等のように低酸性であり且つホットベンダーに付される場合や、レトルト殺菌のような高温湿熱条件下に付される場合等のように過酷な条件に付されると、通常の状態では満足し得るものでも耐食性及び耐デント性が低下し、且つポリエステルオリゴマー成分が溶出して、内容物に濁りが発生するという問題もある。特に、近年レトルト殺菌の合理化や効率化のために、高温レトルトが望まれており、高温でのレトルトでは、フィルム中に含まれる低分子量成分の内容物への移行量が大きくなり、また低分子量成分の中でも、比較的高分子成分であり、本来水溶液に対する溶解度の極めて小さいものである成分の抽出が顕著になる。内容物に移行する量は、厚生省告示規則、及び米国FDA規則による制限値よりもはるかに少なくとも、高温処理、或いは長期保存にされる場合、内容物中に移行した比較的高分子量の成分は凝集して、粒子サイズが大きくなって、濁りを生じる場合があり、心理的に好ましいものではない。

【0008】従って、本発明の目的は、高加工性、フィルムの密着性、耐高温湿熱性、耐食性、耐デント性という缶性能を満足し得る樹脂被覆シームレス缶を提供することである。また、本発明の他の目的は、高温処理及び長期保存において低分子量成分の内容物への溶出を防止して、濁りがなく、香味保持性にも優れた樹脂被覆シーム

$$F = -0.95X_{100} - 0.52X_{-105} + 8.4 \quad \dots (2)$$

式中、 X_{100} はX線回折極点図から求められる面指数(100)の規格化強度の最大値であり、 X_{-105} はX線回折極点図から求められる面指数(-105)の規格化強度の最大値である、で定義される非晶質パラメーター(F)が3以上であることが好ましい。

【0013】

【発明の実施形態】本発明のシームレス缶においては、表層及び下層の内面樹脂層が成形前の樹脂被覆金属板の状態を実質上未配向であり、缶内面表層がイソフタル酸含有量が3～13モル%の低イソフタル酸変性ポリエチ

*ムレス缶を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、缶内面側となる樹脂層として表層及び下層の実質上未配向の2層を有する樹脂被覆金属板から成る樹脂被覆シームレス缶であって、表層がイソフタル酸含有量が3乃至13モル%で固有粘度 $[\eta]$ が0.8以上のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートから成り、下層がイソフタル酸含有量が8乃至25モル%でしかも表層のそれよりも多い、固有粘度 $[\eta]$ が0.7以上のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートから成り、缶上部内面側樹脂層が、下記式(1)

$$Cs > Ca \quad \dots (1)$$

但し、 $Cs = I_{973} / I_{795}$ 、 $Ca = I_{973} / I_{795}$ であり、 I_{973} は表層について測定した 973 cm^{-1} の赤外線吸収強度、 I_{795} は表層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度であり、 I_{973} は下層について測定した 973 cm^{-1} の赤外線吸収強度、 I_{795} は下層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度である、を満足し、且つ缶底内面側の樹脂層の面配向係数が0.05以下であることを特徴とする樹脂被覆シームレス缶が提供される。

【0010】本発明においては、前記下層の 160°C における半結晶化時間が100秒以上であることが好ましく、また表層及び下層のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートが固相重合法で得られたものであることが好ましい。また、表層(A)及び下層(B)は

A : B = 1 : 1.5乃至15 : 1の厚み比を有するものであることが好ましく、更に前記表層及び下層が多層キャストフィルムのラミネーションまたは共押出コートにより積層されたもので、成形前の樹脂被覆金属板の状態を実質上未配向であることが好ましい。

【0011】本発明のシームレス缶は、樹脂被覆金属板を絞り成形、ストレッチ成形或いはこれらの成形としてき成形により得られたものであることが好ましい。

【0012】また、このシームレス缶においては、缶上部の表層及び下層が、下記式(2)

$$F = -0.95X_{100} - 0.52X_{-105} + 8.4 \quad \dots (2)$$

レンテレフタレートであり、缶内面下層がイソフタル酸含有量が8～25モル%の高イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレートであり、共に固有粘度 $[\eta]$ が0.7以上であり、缶上部内面側樹脂層が、下記式(1)

$$Cs > Ca \quad \dots (1)$$

但し、 $Cs = I_{973} / I_{795}$ 、 $Ca = I_{973} / I_{795}$ であり、 I_{973} は表層について測定した 973 cm^{-1} の赤外線吸収強度、 I_{795} は表層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度であり、 I_{973} は下層について測定した 973 c

m^{-1} の赤外線吸収強度、 $I_{a_{795}}$ は下層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度である、を満足し、且つ缶底内面側の樹脂層の面配向係数が 0.05 以下であることが重要な特徴である。

【0014】本発明のシームレス缶においては、内面樹脂被覆が上記のようにイソフタル酸含有量の異なるポリエチレンテレフタレート／イソフタレート（以下、PET/IA ということがある）の 2 層構成から成り、しかもこの 2 層構成の内面樹脂被覆はシームレス缶成形前の樹脂被覆金属板の状態であつて実質上未配向の 2 層構成であることが重要な特徴である。これにより、優れた加工性、密着性及び耐デント性を付与する一方、延伸配向フィルムを設けた場合と同様の耐食性、耐高温湿熱性を得ることが可能となる。すなわち、フィルムを延伸して配向させると、引張り強さ等の機械的強度は向上するが、破断伸びが減少する。従って、絞り、ストレッチ加工、しごき加工等のような厳しい加工に付される場合には、未だ配向していない無延伸フィルムの方が加工によりフィルム破断が生じることが無く、加工性に優れている。

【0015】その一方、未配向の無延伸フィルムは延伸フィルムに比してバリエーション性が劣るという欠点が考えられ、本発明においては、イソフタル酸含有量の異なるポリエチレンテレフタレート／イソフタレートをイソフタル酸含有量が 3～13 モル% のものを表層、イソフタル酸含有量が 8～25 モル% で表層よりも多いものを下層とする 2 層構成に積層することにより、延伸フィルムとほぼ同様のバリエーション性を有するものとすることが可能となったのである。

【0016】本発明のシームレス缶においては、このような樹脂被覆金属板から絞り成形、ストレッチ成形やしごき成形等によって成形されるため、缶胴上部において表層の結晶化度が下層の結晶化度よりも大きいという特徴を有している。すなわち、赤外線吸収スペクトル法（IR）の全反射測定方法（ATR 法）により、表層及び下層について 973 cm^{-1} （測定深さ $2.7\text{ }\mu\text{m}$ ）、 795 cm^{-1} （測定深さ $3.3\text{ }\mu\text{m}$ ）について赤外線吸収強度を測定し、 C_s （表層の結晶化度） $= I_{s_{973}} / I_{s_{795}}$ 及び C_a （下層の結晶化度） $= I_{a_{973}} / I_{a_{795}}$ と補正して、層厚みに依存しない結晶化度とし、この結晶化度が表層の方が大きい、すなわち $C_s > C_a$ となっているのである。これは絞り加工等の成形に付されることによって表層は配向結晶されているため、延伸フィルムを用いた場合と同様にバリエーション性が向上し、耐食性及び耐デント性、耐高温湿熱性が向上するものと思われる。一方、金属板側の下層でも配向結晶を示しているため、内容物充填後の熱処理等によって無秩序な結晶化や熱結晶化を抑制でき、金属板に対する密着性に優れていると思われる。

【0017】また本発明のシームレス缶では、缶底部はほとんど延伸されないため、缶底部の内面樹脂被覆層は

無配向の状態を維持し、面配向係数が 0.05 以下となるのである。尚、面配向係数の測定法については後述する。

【0018】更に、本発明のシームレス缶は、延伸フィルムをラミネートした樹脂被覆金属板を用いて製造された缶に比して、缶胴部のフィルム構造において、配向結晶の程度が高いという特徴を有している。すなわち、樹脂被覆金属板を絞り成形、絞り・しごき成形或いは絞り・ストレッチ成形・しごき成形等の加工に付すると、金属板の塑性流動に追従して、金属板表面に設けられた樹脂フィルムも引き伸ばされ配向を有するようになるが、その配向の程度が延伸フィルムを用いたものとは異なっているのである。

【0019】図 1 は、後述する実施例 1 により得られた樹脂被覆金属缶の胴部フィルムの（100）面及び（-105 面）についての規格化極点図である。この規格化極点図は、ある結晶面の極点の配向と共にその極点すなわち逆格子点の密度の変化を示すステレオ投影であつて、フィルムの配向の程度を有効に表現するものである。図 1（A）は延伸フィルムのラミネート材を用いた缶胴のフィルム面に垂直な（-105）面、（B）は本発明の無延伸フィルムのラミネート材を用いた缶胴のフィルム面に垂直な（-105）面、（C）は延伸フィルムのラミネート材を用いた缶胴のフィルム面に垂直な（100）面、（D）は、本発明の無延伸フィルムのラミネート材を用いた缶胴のフィルム面に垂直な（100）面についての規格化極点図をそれぞれ表すものである。

【0020】極点図形の測定は、それ自体公知の原理により行われるが、これを簡単に説明すると次の通りである。まず、フィルム面の法線軸回転を β 、フィルム面の平行軸回転を α として、強度を、 $\alpha = 0^\circ$ から 50° までは Schulz 透過法で測定し、 50° 以上は Schulz 反射法で測定する。このつなぎ目の補正のため、透過と反射の両方を測定する角度を設け、つなぎ目の補正を行う。測定された強度データは、バックグランド補正及び吸収補正を行って、補正強度 I_c を算出し、最後に規格化を行う。規格化のために、非晶サンプルについて同様の測定を行い、この強度平均 $\langle I \rangle$ を求め、補正強度 I_c を非晶強度平均 $\langle I \rangle$ で割ることにより、規格化強度 $I_c / \langle I \rangle$ が求められ、これにより図 1 に示す強度の等高線図が得られる。この規格化強度は、非晶サンプルの平均強度を 1 として求めた強度比であるといふことができる。この等高線図から、面指数（100）の規格化強度の最大値 X_{100} 、及び面指数（-105）の規格化強度の最大値 X_{-105} を直ちに読みとることができる。

【0021】図 1 から明らかなように、絞りしごき成形後においては未配向の無延伸フィルムをラミネートしたものは、延伸フィルムをラミネートしたものとほぼ同様

の配向を示しているものの、延伸フィルムラミネート材に比して、一軸に高度に配向されている一方、面配向性が低く、延伸フィルムよりも配向結晶性が高いという特性を有している。従って、本発明においては、レトルト殺菌等によって無秩序な結晶化や熱結晶化されるのが抑*

$$F = -0.95X_{100} - 0.52X_{-100} + 8.4 \dots (2)$$

式中、 X_{100} はX線回折極点図から求められる面指数(100)の規格化強度の最大値であり、 X_{-100}

はX線回折極点図から求められる面指数(-105)の規格化強度の最大値である、で定義される非晶質パラメーター(F)が3以上となるように配向結晶を制御することが特に好ましい。すなわち、非晶質パラメーター(F)は缶胴フィルムが優れた耐腐食性を有するために必要な結晶化の程度を表すものであり、この非晶質パラメーター(F)が3以上であることにより、レトルト殺菌後にホットベンダーなどの高温湿熱条件下で経時させた場合でも優れた耐食性が発現される。即ち、前記式は、本発明者らが多数の実験の結果その重回帰分析から導いた実験式であるが、缶胴フィルムの規格化強度の最大値 X_{100} 及び X_{-100} と、実際に生じる缶の腐食の程度(1から5までの数値)との関係を適切に表現している。この非晶質パラメーター(F)は、回帰の変動と合計の変動から求められる寄与率が0.83(最大は1)であり、非晶質パラメーター(F)の有する情報のうち83%が缶胴フィルムの規格化強度の最大値 X_{100} 及び X_{-100} の変動で説明できるという、信頼性の高いものである。

【0023】本発明において更に、下層のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートが、160℃における半結晶化時間が100秒以上、特に150秒以上であることが特に好ましい。半結晶化時間は、無定形試料を融点以下の温度で保持し、時間と共に生成する結晶の状況を観察する等温結晶化法により、到達結晶化度の半分の結晶化度が得られる時間であり、結晶化速度の目安となるものである。本発明においては、この半結晶化時間が160℃において100秒以上であることにより、下層の結晶化を抑制し、金属板と下層の密着性、及び絞り加工に対する加工性を高めている。

【0024】また、一般にポリエステルはレトルト殺菌のような高温高湿処理によって、加水分解による減成反応により分子量が減少し、この分子量の低下により熱結晶化が促進されて劣化されるおそれがあるが、本発明の樹脂被覆シームレス缶では、このようなレトルト殺菌に付された場合でも、分子量の低下が有効に防止されているのである。すなわち、図2は、低酸性飲料であるブラックコーヒーを充填した缶を、レトルト殺菌後90℃の温度で2週間経時させた場合の分子量の低下及び分子量保持率を表す図であり、この図2から明らかなように、本発明のシームレス缶においては、レトルト殺菌やホットベンダー等のように高温湿熱条件下に付した場合で

*制され、密着性及び耐高温湿熱性、耐食性及び耐デント性を向上させることが可能となったのである。

【0022】本発明においては、缶胴上部の表層及び下層が、下記式(2)

も、延伸フィルムと同様の分子量保持率を有している。従って、高温湿熱条件下に付された場合でも優れたバリアー性を維持し、延伸フィルム単独を用いたもの以上に、優れた耐食性及び耐デント性を維持することが可能となったのである。

【0025】本発明においては、イソフタル酸含有量の異なるポリエチレンテレフタレート/イソフタレートを、イソフタル酸含有量を表層側で3~13モル%と低く、下層側で表層側より多く且つ8~25モル%と高くし、これらを組合せて用いることも重要な特徴である。すなわち、イソフタル酸を酸成分として含有するイソフタル酸変性ポリエステルは、種々の成分に対してバリアー効果が大きく、内容物の香味成分に対する吸着性が低いという特徴を有している。また表層側のイソフタル酸含有量が上記範囲よりも多いと、内容物中の香味成分の吸着に対して充分なバリアー効果を付与することが困難となり、また、成形後の缶体に対して、充分な耐デント性を付与することが困難になる。イソフタル酸含有量が上記範囲内にあることは、絞り容器の状態において、表層の配向性を高いレベルに維持するのに役立ち、延伸フィルムを用いたのと同様の効果を付与する上で重要である。

【0026】一方、下層側のイソフタル酸含有量が上記範囲よりも多いと、共重合ポリエステル中における低分子成分の含有量が多くなり、この低分子成分の溶出により香味保持性が低下する傾向が増大する。またイソフタル酸成分が上記範囲より少ないと、金属との接着性に劣るようになると共に、加工性も低下し、更に溶融後の熱結晶化傾向も大となって、機械的強度や耐衝撃性も低下する。イソフタル酸含有量が上記範囲内にあることは、保香性を優れたレベルに維持しながら、金属基体への密着性及び加工性を高め、到達最高結晶化度を低めて、積層フィルムの強靱性を高めるために重要である。また、下層側のイソフタル酸が表層側のイソフタル酸含有量よりも多い量で含有されていることにより、絞り加工等のような厳しい加工に対しても、充分な密着性が保持されると共に、溶融や熱処理における結晶化が防止され、耐デント性が顕著に向上するのである。

【0027】〔樹脂被覆金属板〕

(積層フィルム) 本発明の樹脂被覆板の表層に用いる熱可塑性ポリエステルである、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレートは、ジオール成分がエチレングリコールを主体とし、二塩基酸成分としてはテレフタル酸を主体とするものであるが、表層ではイソフタル酸を3~

13モル%含有するものであり、下層では、イソフタル酸を8~25モル%含有する。勿論、本質的でない成分として、 p - β -オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の二塩基酸や、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等のグリコール成分が少量含有されていてもよい。

【0028】PET/IAは、熔融重縮合法等の従来公知の製造方法により製造することができるが、特に固相重縮合法により得られたものであることが好ましい。固相重縮合法は熔融重縮合法によって一旦低重合度のポリエチレンテレフタレートを作成した後、冷却固化し、細粒化もしくは粉砕し、これを220~250℃で真空または不活性ガス流下で加熱することにより得られる。この方法では、反応が比較的低温で行われるため、熱分解が少なく、重縮合の増大と共にカルボン酸含有量が著しく減少しているため、固有粘度の高い、高重合度のPET/IAが得られ、樹脂中オリゴマー減少し、オリゴマー成分が溶出することを有効に防止することができる。

【0029】この熱可塑性ポリエステルは、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した固有粘度が0.7以上、特に0.8乃至1.2の範囲にあることが、腐食成分に対するバリヤー性や機械的性質のために好ましい。また数平均分子量は、表層に用いるPET/IAが5000以上、特に10000乃至40000の範囲、下層に用いるPET/IAが5000乃至50000、特に10000乃至40000の範囲にあることが耐デント性を向上させる上で好ましい。更に、ガラス転移点は、表層に用いるPET/IAで50℃以上、特に60℃以上、下層に用いるPET/IAで40℃以上、特に50℃以上であることが内容物へのオリゴマー成分の溶出を防止する上で好ましい。また表層及び下層の何れにも、それ自体公知のフィルム用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤等を公知の処方によって配合することができる。

【0030】本発明においては、上述した表層(A)の厚みは、0.5乃至25 μ m、特に1乃至10 μ mの範囲にあるのが好ましく、一方下層(B)の厚みは、0.5乃至50 μ m、特に5乃至40 μ mの範囲にあることが好ましい。また表層(A)及び下層(B)は、加工性、耐食性、フレーバー性等の点から

A:B=1:15乃至15:1

の厚み比を有することが好ましい。

【0031】本発明における積層フィルムは、公知の積層方法により製造することができるが、好適には、多層キャストフィルムのラミネーション、または共押出コートにより形成されていることが好ましい。多層キャストフィルムのラミネーションは、表層及び下層のPET/IAチップをそれぞれ別の押出機に入れ、加熱溶融してダイよりシート状に押出し、キャストイングドラム上で冷却固化することにより形成される。一方、共押出コートは2台の押出機を使用し、表層及び下層のPET/IA樹脂をダイに供給し押出すことにより形成される。本発明においては、多層キャストフィルムのラミネーションまたは共押出コートにより積層フィルムとされることにより、接着剤を使用することなく、強固に層間接着が可能となって、加工性を向上することができる。

【0032】(金属板)本発明に用いる金属板としては、各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板が使用される。表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍した後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。またアルミニウムメッキ、アルミニウム圧延等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。また軽金属板としては、いわゆる純アルミニウム板の他にアルミニウム合金板が使用される。金属板の元板厚は、金属の種類、容器の用途或いはサイズによっても相違するが、一般に0.10乃至0.50mmの厚みを有するのがよく、この中でも表面処理鋼板の場合には0.10乃至0.30mmの厚み、軽金属板の場合は0.15乃至0.40mmの厚みを有するのがよい。

【0033】(層構成)本発明のシームレス缶に用いる樹脂被覆金属板は、図3に示すように、上述した表層1及び下層2から成る積層フィルム3が金属板4の内面側に設けられており、金属板4の外側には、外面被膜5が形成されているが、この外面被膜5は、積層フィルム3と同様のものであってもよいし、また通常の缶用塗料や樹脂フィルム被覆であってもよいが、図3に示す具体例では、缶内面側と同様に、表層6がイソフタル酸含有量が少ないポリエチレンテレフタレート/イソフタレートに少量の二酸化チタンを配合したホワイトコート層、下層7がイソフタル酸含有量が多いポリエチレンテレフタレート/イソフタレートから成り、その間に上記表層6と同様のポリエチレンテレフタレート/イソフタレートに二酸化チタンを配合したホワイトコート層8が形成された積層フィルムから成っている。

【0034】本発明においては、上記層構成以外にも種々の構成を採用することができ、金属板と内面側下層または外面側の下層の間に、従来公知の接着用プライマーを設けることも可能である。この接着プライマーは、金

属素材とフィルムとの両方に優れた接着性を示すものである。密着性と耐腐食性に優れたプライマー塗料としては、種々のフェノールとホルムアルデヒドから誘導されるレゾール型フェノールアルデヒド樹脂と、ビスフェノール型エポキシ樹脂とから成るフェノールエポキシ系塗料であり、特にフェノール樹脂とエポキシ樹脂を50:50乃至1:99の重量比、特に40:60乃至5:95の重量比で含有する塗料である。接着プライマー層は一般に0.01乃至10 μ mの厚みに設けるのがよい。接着プライマー層は予め金属素材上に設けてもよく、或いはポリエステルフィルムに設けてもよい。

【0035】「シームレス缶」本発明のシームレス缶は、上述した樹脂被覆金属板をPET/IA被覆面が缶内面側となるように、絞り・再絞り加工、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし加工（ストレッチ加工）、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし・しごき加工或いは絞り・しごき加工等の従来公知の手段に付することによって製造される。本発明のシームレス缶は、上記手段によって製造されるが、好ましくは再絞りによる曲げ伸ばし加工、及び／又はしごき加工を行って側壁部の薄肉化を行う。その薄肉化は、底部に比して側壁部は曲げ伸ばし加工、及び／又*

$$RI = \{ (tB - tW) / tB \} \times 100 \quad \dots (4)$$

式中、tBは素板厚であり、tWは側壁部の厚みである。で定義される薄肉化率RIが20乃至95%、特に30乃至85%の厚みになるように薄肉化することが好ましい。このように本発明では、高度に薄肉化された加工性の高い絞り・再絞りによる曲げ伸ばし加工缶、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし・しごき加工缶、或いは絞り・しごき加工缶を製造することが可能となり、従来の樹脂被覆金属板からでは製造することが困難であった相当歪み（公称歪み換算）が最大400%にも達する高加工性が要求されるシームレス缶を製造することも可能となる。

【0038】

【実施例】本発明を次の例で説明する。表1で示した樹脂を用い、下記（1）で示した樹脂被覆金属板を作成した。この際、下記（2）及び（3）に示した樹脂特性値を測定し、表1に併せて示した。次いで、この樹脂被覆金属板を下記（8）に示す成形法にて缶に成形し、この缶の内面樹脂層の下記（4）～（6）の特性値を求めた。また、この缶は下記（7）の評価に供した。これらの特性値及び缶評価結果は、表2にまとめた。表2からわかるように、本発明に基づく実施例は、成形性、耐食性、レトルト溶出に基づく濁りが少なく、飲料保存用の缶として最適なものであった。

【0039】（1）樹脂被覆金属板の作成

表1に示した樹脂を用いて、表2で示した方法にて、樹脂被覆金属板を作成した。フィルムラミネートによる方法では、樹脂を押出機に供給し2層Tダイを通して、表中の厚み比、全厚さ30 μ mとなるように押し出したも

*はしごき加工により、樹脂被覆金属板の素板厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みになるように薄肉化される。

【0036】例えば、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし加工によれば、樹脂被覆金属板から絞り比1.1乃至3.0の範囲の絞り加工によって前絞りカップを成形し、このカップを絞り比1.5乃至5.0の範囲で再絞りポンチと再絞りダイスによって再絞り加工を行うと共に、上記再絞りダイスの作用コーナー部の曲率半径（Rd）を、金属素板厚（tB）の1乃至2.9倍、特に1.5乃至2.9倍の寸法として曲げ伸ばし加工に付することにより薄肉化を有効に行うことができ、側壁部の下部と上部における厚みの変動が解消され、側壁部全体にわたって均一な薄肉化が可能となる。一般に、缶胴の側壁部を素板厚（tB）基準で80%以下の厚み、45%まで、特に40%までの厚みに薄肉化することができる。また、上記再絞り加工において、再絞りダイの曲げ伸ばし加工部の後方にしごき加工部を配置して、側壁部に対してしごき加工を行うこともできる。

【0037】曲げ伸ばし加工及びしごき加工により、下記式（4）

のを冷却ロールにて冷却して得られたフィルムを巻き取り、キャストフィルムとした。この際、温度条件は各樹脂に合った最適温度条件を選定した。また、二軸延伸フィルムを用いたものについては、イソフタル酸10mo1%共重合PET樹脂を前述と同様に押出し、次いで縦3.0倍、横3.0倍で二軸延伸し180℃でヒートセットし、延伸フィルムを作成した。これら作製したフィルムを、TFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m²、クロム水和酸化物量15mg/m²）、または板厚0.24mmのアルミ合金板（A3004H39材）の両面に、熱ラミネートし、直ちに水冷することにより積層体を得た。このとき、ラミネート前の金属板の温度はポリエステル樹脂の融点より15℃高く設定した。また、ラミネートロール温度は150℃、通板速度は40m/min、でラミネートを行い樹脂被覆金属板を得た。

【0040】押出ラミネートによる方法では、250℃に加熱したTFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m²、クロム水和酸化物量15mg/m²）上に、表1に示した組成の樹脂をドライブレンドしてエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65mm押出機に供給し、外面側として、厚さ20 μ mとなるように溶融押出しを行い、TFS鋼板の片面側にラミネートした。次いで、内面側として、同じ樹脂成分をエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65mm押出機に供給した後、板温度を樹脂の融点より30℃低い温度に加熱し、厚さ30 μ mとなるように溶融押出しを行い、もう一方の面にラミネートし、樹脂被

覆金属板を得た。

【0041】(2) 樹脂固有粘度

表1に示した樹脂200mg分をフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶液(重量比1:1)に110℃で溶解し、ウベローデ型粘度計を用いて30℃で比粘度を測定した。固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)は下記式により求めた。

$$[\eta] = [(-1 + (1 + 4K' \eta_{sp})^{1/2}) / 2K' C]$$

K' : ハギンズの恒数(=0.33)

C : 濃度(g/100ml)

η_{sp} : 比粘度 [= (溶液の落下時間 - 溶媒の落下時間) / 溶媒の落下時間]

【0042】(3) 半結晶化時間

表1に示した樹脂5mgを示差走査熱分析装置(DSC: パーキンエルマー社製 DSC-7)を用いて測定した。測定はまず、110℃/分の昇温速度にて、室温から280℃まで加熱し、2分間保持後、160℃まで急冷し、160℃で保持を開始する。このとき、保持開始から吸熱量を示す吸熱ピークが現れる。このピークの時間を半結晶化時間とした。

【0043】(4) 缶上部内面樹脂層の結晶化度 C_s 、 C_a の測定

板材圧延方向に対し90°方向で、缶底より100mmの部位を塩酸水溶液を用いて基材を溶かし内面フィルムを単離し、このフィルムの結晶化度をIRを用いて測定した。測定は、KRS-5(45°)を用いたATR法にて、フィルム表面及び接着層について行い、図4に示すチャートを得た。このチャートから795 cm^{-1} と973 cm^{-1} のピーク強度を求めた。ATR法では、図5に示す測定深さの波数依存性がある。そこで、図5から求めた795 cm^{-1} と973 cm^{-1} の測定深さ3.3 μm 、2.7 μm で各ピーク強度を補正したピーク強度を求め、表層側ピーク強度を I_{s795} 、 I_{s973} 、接着層側ピーク強度を I_{a795} 、 I_{a973} とし、表層側結晶化度 C_s 、接着層側結晶化度 C_a を下記式から求めた。尚、求めた I_{795}/I_{973} と結晶化度の関係を図6に示す。

$$C_s = I_{s795} / I_{s973}, C_a = I_{a795} / I_{a973}$$

【0044】(5) 非晶質パラメーターFの測定

板材圧延方向に対し90°方向で、缶底より60~100mmの部位を塩酸水溶液を用いて基材を溶かし内面フィルムを単離し、前述の方法にて極点図を求め、この極点図から、下記式より非晶質パラメーターFを求めた。

$$F = -0.95X_{100} - 0.52X_{-100} + 8.4$$

X_{100} : (100)面最大回折強度

X_{-100} : (-100)面最大回折強度

【0045】(6) 缶底部樹脂層面配向係数の測定

缶底部を、塩酸水溶液を用いて基材を溶かし内面フィルムを単離し、アッペの屈折率計を用いて屈折率を測定した。この際、測定面をフィルム表面とし、基材圧延に平行方向の屈折率を n_x 、直角方向を n_y 、厚み方向を n_z とし、下記式により、面配向係数 n_s を求めた。

$$n_s = [(n_x + n_y) / 2] - n_z$$

【0046】(7) レトルト処理試験

95℃で蒸留水を充填後、135℃30分のレトルト処理を行い、室温に戻し蒸留水を抜き取り、濁度測定に供した。また、缶内面の状態を観察した。濁度測定は、安井機器製簡易型好感度濁度・色度計を用い、検体100mlを濁度用比色管に採り、検体用セルに入れる。一方比較用の標準として希釈濁度標準液100mlを採った濁度用比色管を対照セルに入れ、これらを上部から底部を透視し、両者の底部の明るさを比較して濁度を測定した。

【0047】(8) 缶成形

表1に示した積層体にワックス系潤滑剤を塗布し、直径140mmの円盤を打ち抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを再絞りによる曲げ伸ばし加工(ストレッチ加工)・しごき加工を行い、缶体を得た。この缶体の諸特性は以下の通りであった。

カップ径: 52mm

カップ高さ: 141mm

素板厚に対する缶壁部の厚み: 37%

素板厚に対するフランジ部の厚み: 69%

この缶体を、常法に従い底成形を行い、215℃にて熱処理を行った後、放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工を行って、250ml用のシームレス缶を作製した。

【0048】

【表1】

	イソフル酸量 mol%	固有粘度 cc/g	半結晶化時間 sec	重合方法
樹脂A	5	0.90	224	固相重合
樹脂B	10	1.06	530	固相重合
樹脂C	15	0.90	624	固相重合
樹脂D	25	0.9	1000以上	固相重合
樹脂E	2	0.68	15	溶液重合
樹脂F	28	1.05	1000以上	固相重合

【0049】

【表2】

【 0 0 5 0 】

＊及び耐デント性を有するシームレス缶を提供することができた。また、高温処理及び長期保存において低分子量成分の内容物への溶出を防止し、内容物の濁りの発生を防止すると共に、優れた香味保持性を呈することができた。更に、酸性飲料にも対応することが可能となった。更に本発明によれば、無延伸フィルム或いは押出コートによる被覆樹脂を用いるため、延伸工程の省略が可能となって、製缶工程が簡略化され、更にコストダウンを図ることが可能となった。

【図1】樹脂被覆金属缶の胴部フィルムの結晶構造を示す極点図である。

【図2】レトルト殺菌及び90℃2週間経過後の分子量変化及び分子量保持率を表す図である。

【図３】本発明に用いる樹脂被覆金属板の一例の層構成を示す図である。

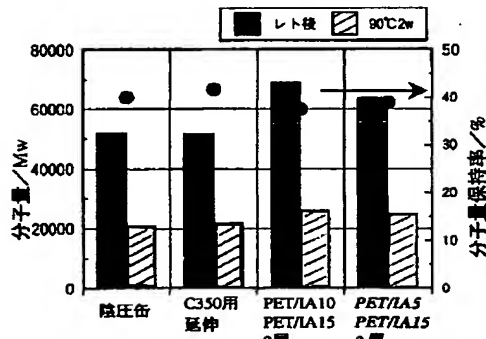
【図4】ATR法による表層及び下層のチャート図である。

【図5】ATR法による測定深さの波数依存性を示す図である。

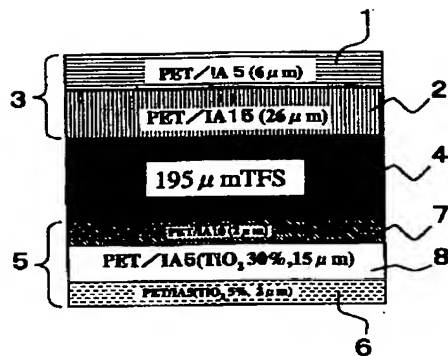
【図6】 I_{973}/I_{795} と結晶化度の関係を示す図である。

但し、 $C_s = I_{s_{973}} / I_{s_{795}}$ 、 $C_a = I_{a_{973}} / I_{a_{795}}$ であり、 $I_{s_{973}}$ は表層について測定した 973 cm^{-1} の赤外線吸収強度、 $I_{s_{795}}$ は表層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度であり、 $I_{a_{973}}$ は下層について測定した 973 cm^{-1} の赤外線吸収強度、 $I_{a_{795}}$ は下層について測定した 795 cm^{-1} の赤外線吸収強度である、を満足し、且つ缶底内面側の樹脂層の面配向係数が0.05以下であることにより、高度に薄肉化可能な高加工性、金属板と被覆樹脂の密着性、ホットベンダーやレトルト殺菌等の高温熱条件下に置かれた場合にも、優れた耐食性*

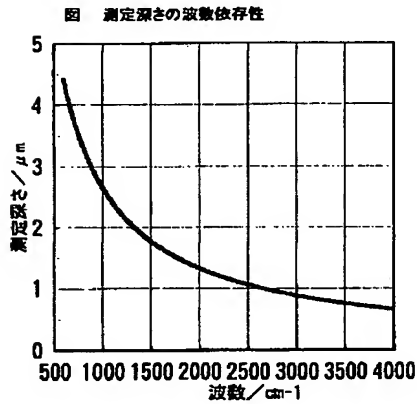
【圖2】



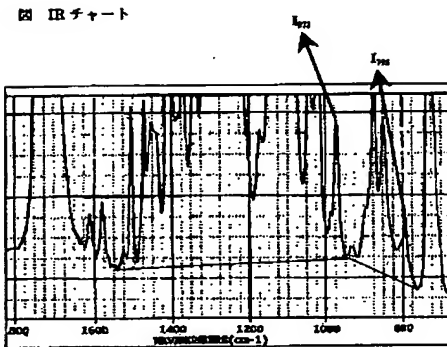
【図3】



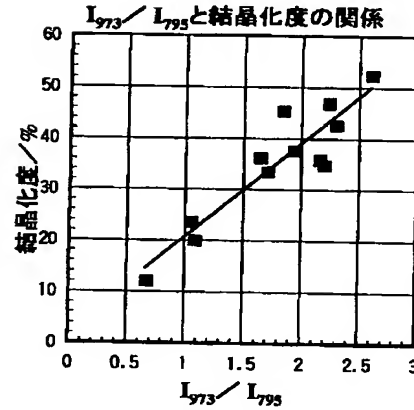
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3E033 AA06 BA07 BA18 BB08 CA03
CA14 CA20 FA10
4F071 AA45 AA46 AA88 AA89 AF06
AF30 AH05 BB02 BB06 BB13
BC02 BC12
4F100 AB01A AK42B AK42C BA03
BA07 BA10A BA10C BA13
EH20 GB15 JA06B JA06C
JB02 JK10 JL01 JL11 YY00B
YY00C